

**(54) POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION**

- (11) 5-222283 (A) (43) 31.8.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 4-26761 (22) 13.2.1992  
 (71) IDEMITSU PETROCHEM CO LTD (72) KENJI TANAKA(1)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> C08L69/00, C08K3/00, C08K5/52, C08K7/04, C08L51/00, C08L67/02

**PURPOSE:** To obtain a polycarbonate resin composition having high rigidity and giving a molding having excellent appearance by compounding a polycarbonate resin with an aromatic polyester resin, a rubbery elastomer, an inorganic filler and a phosphite antioxidant at specific ratios.

**CONSTITUTION:** The objective composition is composed of (A) a polycarbonate resin, (B) an aromatic polyester resin, (C) a rubbery elastomer, (D) an inorganic filler such as talc and mica and (E) a phosphite-type antioxidant such as bis(2,6-di-t-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritol diphosphite. The amounts of the components A, B, C and D are 10-50wt.%, 10-50wt.%, 0-50wt.% and 1-30wt.%, respectively, and the amount of the component E is 0.01-5 pts.wt. based on 100 pts.wt. of A+B+C+D.

**(54) ROOM TEMPERATURE CURING COMPOSITION**

- (11) 5-222284 (A) (43) 31.8.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 4-59037 (22) 12.2.1992  
 (71) ASAHI GLASS CO LTD (72) KIYOKO YANASE(2)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> C08L71/02, C08K5/57, C08L101/10

**PURPOSE:** To obtain a room temperature curing composition having high curing rate and useful for elastic sealant and adhesive by adding a specific organotin compound to a polymer having a hydrolyzable silicon group.

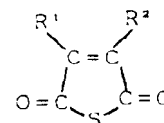
**CONSTITUTION:** The objective composition is produced by compounding (A) 100 pts.wt. of a silicon-containing polymer having a hydrolyzable silicon group of preferably formula I ( $R^2$  is univalent hydrocarbon group or halogenated hydrocarbon group; X is hydrolyzable group; a is 1-3) in the molecule with (B) 0.01-5 pts.wt. of an organotin compound produced by reacting (i) 1mol of an organic carboxylic acid such as acetic acid and lauric acid with (ii) 1-5mol of a dialkyltin oxide of formula II ( $R_1$  is univalent hydrocarbon group) such as dibutyltin oxide. The component (ii) is preferably  $\leq 20^\circ\text{C}$  aliphatic carboxylic acid,  $\leq 20^\circ\text{C}$  alicyclic carboxylic acid and/or aromatic carboxylic acid.

**(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION**

- (11) 5-222285 (A) (43) 31.8.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 4-23930 (22) 10.2.1992  
 (71) MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD (72) KOJI NISHIDA(4)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> C08L71/12, C08K5/45, C08L53/02, C08L71/12, C08L77/00

**PURPOSE:** To obtain the subject composition exhibiting excellent residence stability in molding and giving a molding having excellent appearance, impact resistance and heat-resistance by compounding a polyphenylene ether, a polyamide resin, an impact modifier and a specific thiocarboxylic acid anhydride at specific ratios.

**CONSTITUTION:** The objective industrially useful composition is produced by compounding (A) 5-95wt.% of a polyphenylene ether, (B) 95-5wt.% of a polyamide resin such as nylon 6, (C) 1-35wt.% of an impact modifier such as an alkenyl-aromatic compound-conjugated diene copolymer and (D) 0.01-10 pts.wt. (based on 100 pts.wt. of A+B+C) of a thiocarboxylic acid anhydride of formula ( $R^1$  and  $R^2$  are H, 1-12C alkyl, alkoxy, cycloalkyl, alkenylaryl, arylene or alkylene).



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-222284

(43)公開日 平成5年(1993)8月31日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/02	L Q C	9167-4 J		
C 0 8 K 5/57	K C G	7167-4 J		
C 0 8 L 101/10				

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-59037

(22)出願日 平成4年(1992)2月12日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 柳瀬 聖子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 渡部 崇

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 小沢 茂幸

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 室温硬化性組成物

(57)【要約】

【目的】弾性シーラントや接着剤に有用な組成物を提供する。

【構成】分子鎖末端にメチルジメトキシシリルプロピル基を有する平均分子量20000のポリオキシプロピレン重合体100重量部に対し、オクチル酸(0.1モル)及びジブチルスズオキシド(0.2モル)を反応させて得られる反応生成物を1重量部及びその他の添加物を添加し、よく混合し硬化させた。

【効果】本発明の硬化触媒の使用により組成物が速く硬化するという効果を有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】分子中に少なくとも1つの加水分解性珪素基を有する珪素含有重合体(A)及びその100重量部に対し、有機カルボン酸(C)1モルに対し下記一般式

(1)で示されるシアルキルスズオキンド(D)を1モルより大きく5モル以下の範囲で反応させて得られる有機スズ化合物(B)を0.01～5重量部含有する室温硬化性組成物。

$R_2SnO \cdots (1)$

(式中R<sup>1</sup>は1価の炭化水素基を示す)

【請求項2】有機カルボン酸(C)が、炭素数20以下の脂肪族カルボン酸、炭素数20以下の脂環族カルボン酸及び炭素数20以下の芳香族カルボン酸から選ばれる少なくとも1である、請求項1の室温硬化性組成物。

【請求項3】珪素含有重合体(A)が本質的に分子量8000～50000のポリオキシアルキレン化合物である、請求項1の室温硬化性組成物。

【請求項4】加水分解性珪素基が、下記一般式(2)で表される珪素官能基である、請求項1の室温硬化性組成物。

$-SiX_nR^2_{3-n} \cdots (2)$

(式中R<sup>2</sup>は1価の炭化水素基またはハロゲン炭化水素基、Xは加水分解性基、aは1、2または3を示す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は湿分存在下で硬化する室温硬化性組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、例えば変成シリコン系樹脂として知られるような、末端に加水分解性珪素基を有する各種の化合物の硬化反応を利用して、シーリング材、接着剤等を使用する方法はよく知られており、工業的に有用な方法である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】末端に加水分解性珪素基を有する化合物のうち、特に加水分解性珪素基として、アルコキシシリル基を有する化合物を使用する場合は、室温硬化性を付与するために、いわゆる硬化触媒を使用することが通常行われる。

【0004】そのような硬化触媒としては、カルボン酸の金属塩、酸性または塩基性化合物等が知られているが、中でも有機スズ化合物及び、またはスズのカルボン酸塩が一般的である。

【0005】しかし、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズジアセテート等の1価の有機スズ化合物をアルコキシシリル基を加水分解性珪素基として有する化合物の硬化触媒として使用した場合、硬化反応が遅い、硬化物の圧縮永久歪性が不良となってしまう、等の欠点があった。

【0006】一方、例えばオクチル酸スズのような2価のスズのカルボン酸塩を硬化触媒として使用すれば、硬化も速く、また圧縮永久歪性は改善されるが、スズ化合物自体の耐湿安定性が低いことなどから、特に液型のシーリング材用としては使用しにくいという欠点があった。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような欠点を解消しようとするものであり、分子中に少なくとも1つの加水分解性珪素基を有する珪素含有重合体(A)及びその100重量部に対し、有機カルボン酸(C)1モルに対し下記一般式(1)で示されるシアルキルスズオキンド(D)を1モルより大きく5モル以下の範囲で反応させて得られる有機スズ化合物(B)を0.01～5重量部含有する室温硬化性組成物を提供するものである。

$R_2SnO \cdots (1)$

(式中R<sup>1</sup>は1価の炭化水素基を示す)

【0008】本発明における、分子中に少なくとも1つの加水分解性珪素基を有する珪素含有重合体(A)は、湿分により加水分解反応及び架橋反応が起こりゴム状弾性体へ変化する。

【0009】そのような湿分硬化性の化合物としては、これまでに数多くの化合物が検討されており、例えば特開平3-47820号公報、特開平3-72527号公報、特開平3-79627号公報、特公昭46-30711号公報、特公昭45-36319号公報、特公昭46-17553号公報等に提案されている。

【0010】本発明に用いる珪素含有重合体(A)は、下記に述べるような、主鎖がポリオキシアルキレンからなるものが特に好ましい。そのような化合物としては、たとえば官能基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端に加水分解性珪素基を導入して製造される。このような化合物は室温で液状であり、かつ、硬化物が比較的低温でも柔軟さを保持し、シーリング材、接着剤等へ利用する場合、好ましい特性を備えている。

【0011】ポリオキシアルキレン化合物は、アルカリ金属触媒、複合金属ナフン化合物錯体触媒、金属ポルフィリンなど触媒の存在下少なくとも1つの水酸基を有するヒドロキン化合物などの開始剤にアルキレンオキンドなどのモノエポキンドなどを反応させて製造する水酸基末端のものが好ましい。ポリオキシアルキレン化合物の官能基数は2以上が好ましく、特に、2または3が好ましい。

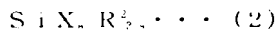
【0012】ポリオキシアルキレン化合物としては、具体的にはポリオキシエチレン化合物、ポリオキシプロピレン化合物、ポリオキシブチレン化合物、ポリオキシヘキセン化合物、ポリオキシテトラメチレン化合物及び、またはこれらの共重合体が挙げられる。

【0013】特に好ましいポリオキシアルキレン化合物

はポリオキシプロピレン化合物であり、具体的にはポリオキシプロピレンジオールとポリオキシプロピレントリオールが好ましい。また、下記(イ)や(ニ)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアリレン化合物も使用できる。

【0014】本発明における加水分解性珪素基としては、湿分存在下で加水分解及び架橋反応を起こし、ロキサン結合を生成する珪素基ならばよい、一般に知られている加水分解性珪素基が使用できる。

【0015】例えば、一般式(2)で表されるシリル基がよい。



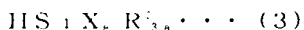
【0016】式中 $\text{R}^1$ は1価の炭化水素基あるいはハロゲン炭化水素基であり、1~20、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基である。特に好ましいは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等である。

【0017】Xは加水分解性基であり、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、酸アミド基、ハイドライト基などがある。

【0018】これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、特に4以下が好ましい。好ましい加水分解性基は炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基やエトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等が例示できる。aは1、2または3であり、特に2または3であることが好ましい。

【0019】一般式(2)で表されるシリル基のポリオキシアルキレン化合物への導入の方法は特にには限定されないが、例えば以下の方法で導入することができる。

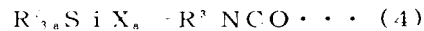
【0020】(イ)官能基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にオレフィン基を導入したものと一般式(3)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。



(式中 $\text{R}^1$ 、X、aは前記に同じ)

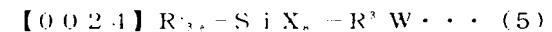
【0021】ここでオレフィン基を導入する方法としては、不飽和基及び官能基を有する化合物をポリオキシアルキレン化合物の末端基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法、あるいはアルキレンオキンドを重合する際に、アリルグリシルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより側鎖にオレフィン基を導入する方法などが挙げられる。

【0022】(ロ)官能基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端に一般式(4)で表される化合物を反応させる方法。



(式中 $\text{R}^2$ 、X、aは前記に同じ、 $\text{R}^3$ は炭素数1~17の2価炭化水素基)

【0023】(ハ)官能基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に一般式(5)で表される珪素化合物のW基を反応させる方法。



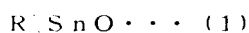
(式中 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、X、aは前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基及びアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基。)

【0025】(ニ)官能基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にオレフィン基を導入し、そのオレフィン基と、Wがメルカプト基である一般式(5)で表される珪素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0026】加水分解性珪素基は全末端基中で平均して50%以上、好ましくは70%以上含有することが好ましい。

【0027】本発明の珪素含有重合体(A)の分子量は特に限定されない。たとえば2000以上の化合物を使用することができる。好ましくは分子量8000~50000の有機重合体を使用できる。該有機重合体の分子量が8000より低い場合は硬化物が硬く、かつ伸びが低いものとなり、分子量が50000を超えると硬化物の柔軟性及び伸びは問題ないが、該重合体自体の粘度は著しく大きくなってしまい、実用性が低くなる。分子量は特に10000~30000が好ましい。

【0028】本発明において珪素基含有重合体(A)とともに使用される有機スズ化合物(B)は有機カルボン酸(C)及び下記一般式(1)で表されるジアルキルスズオキンド(D)を反応させて得られる反応生成物である。



【0029】式中 $\text{R}^1$ は1価の炭化水素基を示す。具体的には炭素数1~20の炭化水素基が好ましい。具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、フェニル基等が例示できる。経済性の点からメチル基、ブチル基、オクチル基が好ましい。ジアルキルスズオキンド(D)は1種類の化合物を単独で使用することもまた2種類以上の化合物を混合物で使用することも可能である。

【0030】有機カルボン酸(C)とジアルキルスズオキンド(D)を反応させると脱水してスズカルボン酸塩が生成することは公知である。とくに有機カルボン酸(C)として、酢酸やラウリン酸を使用し、ジアルキルスズオキンドとして、ジブチルスズオキンドを使用し、反応モル比(有機カルボン酸(C):ジアルキルスズオキンド(D))=2:1で反応させて得られるジブチルスズジカルボキレートは、加水分解性珪素基の加水分

解及び架橋反応の触媒として知られている。

【0031】しかし、その触媒活性が必ずしも満足できるものではないことや、硬化物の圧縮永久歪性が不良となってしまうという問題点があった。本発明では有機カルボン酸 (C) とジアルキルスズオキシド (D) を従来から用いられていない反応比で反応させて得られる新規のスズ化合物を触媒として使用することを検討した。その結果、有機カルボン酸 (C) 1モルに対し、ジアルキルスズオキシドを1モルより大きく5モル以下の範囲で反応させて得られる生成物が著しく高い活性を示すことが明かとなり、本発明に至った。

【0032】特に、本発明で使用する有機スズ化合物 (B) は、有機カルボン酸 (C) 1モルに対し、ジアルキルスズオキシド (D) を1.5モルから5モルの範囲で反応させて得られるものが好ましい。

【0033】また本発明で使用する有機カルボン酸 (C) は炭素数20以下の脂肪族カルボン酸、炭素数20以下の脂環族カルボン酸及び炭素数20以下の芳香族の有機カルボン酸から選ばれる少なくとも1が好ましい。

【0034】具体的には、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ステアリン酸などの飽和の脂肪族カルボン酸及びオレイン酸などの不飽和の脂肪族カルボン酸、ナフテン酸などの脂環族カルボン酸、安息香酸などの芳香族カルボン酸があげられるがこれらに限定されるものではない。

【0035】本発明の有機カルボン酸 (C) とジアルキルスズオキシド (D) の反応は有機カルボン酸 (C) とジアルキルスズオキシド (D) を適当な溶媒中、あるいは無溶媒で生成する水を除去しながら加熱することで行うことができる。具体的には溶媒としてトルエンを使用し、還流しながら共沸によって水を除去する方法が挙げられる。

【0036】本発明では、この有機カルボン酸 (C) とジアルキルスズオキシド (D) とを反応させて得られる反応生成物である有機スズ化合物 (B) は、分子鎖中に少なくとも1つの加水分解性珪素基を有する珪素含有重合体 (A) 100重量部に対し、0.01～5重量部用いる。好ましくは0.1～3重量部である。

【0037】また、該反応生成物の粘度が高い場合や半固体となる場合は適当な希釈剤で希釈することも可能である。そのような希釈剤としては、一般に用いられる各種の溶剤や可塑剤として知られる化合物が使用できる。

【0038】そのような化合物としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジメチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；アジピン酸、オクタル、コハク酸イソデシル、セバシン酸シブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル；ヒンタエリスリトールエステルなどのグリコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル

類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィン等が単独または2種以上の混合物で使用できる。

【0039】本発明の組成物は、さらに公知の種々の充填剤、添加剤等を含むことができる。充填剤としては、フェウムシリカ、沈降性シリカ、無水珪酸、含水珪酸及びカーボンブラックのような充填剤、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、バントナイト、有機バントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、水添ヒマシ油及びシラスパルーン等の充填剤、石棉、ガラス繊維及びファイメント等の繊維状充填剤が使用できる。

【0040】添加剤としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の接着付与剤、顔料、各種の老化防止剤、紫外線吸収剤等が使用できる。

【0041】本発明の室温硬化性樹脂組成物は、特に弾性シーラント用、接着剤用として使用できる。

【0042】

【実施例】以下に本発明の実施例をあげるが、これらに限定されるものではない。有機スズ化合物 (B) の製造例を示す。

【0043】〔参考例1〕オクチル酸14.4g (0.1モル) に対し、ジブチルスズオキシド49.8g (0.2モル) を加え、トルエン150cm<sup>3</sup> を溶媒として使用し、ガラス製反応器中で攪拌しながら、加熱還流して共沸する水を除去した後、溶媒を留去して油状の反応生成物Aを得た。

【0044】〔参考例2〕シクロヘキサンカルボン酸6.4g (0.05モル) に対し、ジオクチルスズオキシド54.2g (0.15モル) を加え、トルエン150cm<sup>3</sup> を溶媒として使用し、ガラス製反応器中で攪拌しながら、加熱還流して共沸する水を除去した後、溶媒を留去して半固体の反応生成物Bを得た。

【0045】〔参考例3〕ラウリン酸10.0g (0.05モル) に対し、ジブチルスズオキシド49.8g (0.2モル) とを加え、トルエン150cm<sup>3</sup> を溶媒として使用し、ガラス製反応器中で攪拌しながら、加熱還流して共沸する水を除去した後、溶媒を留去して半固体の反応生成物Cを得た。

【0046】参考例で得た反応生成物を使用し珪素含有重合体を硬化した実施例を示す。

〔実施例1～3〕分子鎖両末端の90%にメチルシメトキシシリルプロピル基を有する平均分子量20000のポリオキシプロピレン重合体100重量部に対し、炭酸カルシウム130重量部、酸化チタン20重量部、ジオクチルフタレート20重量部、水添ヒマシ油5重量部、フェノール系酸化防止剤1重量部を湿分の入らない条件下で混練後、参考例1～3で得られた反応生成物A～Cを各1重量部添加し、よく混合し、それらを常温下に放置し、24及び48時間後の硬化状態をみた。

【0047】〔比較例1～3〕上記の実施例中の反応生成物A～Cの代わりに、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズオキシドを各1重量部使用し、同じく24及び48時間後の硬化状態を\*

\*みた。結果を実施例とともに表1に示す。

【0048】

【表1】

	触媒化合物	24時間後	48時間後
実施例1	反応生成物A	○	○
実施例2	反応生成物B	○	○
実施例3	反応生成物C	○	○
比較例1	ジブチルスズジラウレート	×	×
比較例2	ジブチルスズジアセテート	×	△
比較例3	ジブチルスズオキシド	×	×
○：良好な硬化状態、△：ややべたつく状態、×：硬化不良。			

【0049】

【発明の効果】本発明で使用する硬化触媒は加水分解性珪素基含有重合体を主成分とする室温硬化性組成物用の※

※硬化触媒として優れており、従来使用していたスズ化合物を使用するよりも組成物が速く硬化するという効果を有する。